

PAT-NO: JP404184901A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 04184901 A

TITLE: RARE EARTH IRON BASED PERMANENT MAGNET AND ITS
MANUFACTURE

PUBN-DATE: July 1, 1992

INVENTOR-INFORMATION:

NAME
SHIMAO, MASANOBU

INT-CL (IPC): H01F001/053, C22C033/02 , C22C038/00

US-CL-CURRENT: 148/302

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a magnet which is excellent in magnetic characteristics and has stable quality, by constituting a sintered body of permanent magnet alloy wherein a specified atomic % of rare earth metal R containing Nd, and a specified atomic % of B are contained and the residual part is constituted of iron, and including nonmagnetic rich phase in an alloy texture body.

CONSTITUTION: A sintered body of permanent magnetic alloy is composed of the following: 10-25 atomic % of rare earth element R (where R is at least one or more kinds of elements out of rare earth elements containing Nd), 1-20 atomic % of boron, and iron of the residual part. Nonmagnetic R rich phase is included in an alloy texture body. Carbon content in the permanent magnet alloy is 0.03-0.11wt.%. In this permanent magnetic alloy composition, iron is substituted by 0-20 atomic % of at least one or more kinds of elements selected out of Co, Al, Nb, Mo, Ga, Ti, V, Ni, Si, Bi, Hf, W, Cr, etc., and the inclusion of O, N, H, Cl, F, S, etc., contains inevitable impurities. Thereby a magnet which is excellent in magnetic characteristics and has stable quality can be manufactured.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報 (A)

平4-184901

⑮ Int.Cl. ⁵	識別記号	厅内整理番号	⑯ 公開 平成4年(1992)7月1日
H 01 F 1/053			
C 22 C 33/02	K	7619-4K	
// C 22 C 38/00	3 0 3 D	6813-4K	
		7371-5E	H 01 F 1/04
			審査請求 未請求 請求項の数 6 (全5頁)

⑭ 発明の名称 希土類鉄系永久磁石およびその製造方法

⑮ 特 願 平2-314642

⑯ 出 願 平2(1990)11月20日

⑰ 発明者 島 尾 正 信 福井県武生市北府2丁目1番5号 信越化学工業株式会社
磁性材料研究所内

⑱ 出願人 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番1号

⑲ 代理人 弁理士 山本 亮一 外1名

明細書

1. 発明の名称

希土類鉄系永久磁石およびその製造方法

2. 特許請求の範囲

1. 希土類元素 R 10~25原子% (但し、RはNdを含む希土類元素のうち少なくとも1種以上の希土類元素)、ボロン B 1~20原子% および残部が鉄 Feからなる永久磁石合金の焼結体でかつ合金組織内に非磁性Rリッチ相を含有することを特徴とする希土類鉄系永久磁石。

2. 该永久磁石合金中の炭素 C 含有量が 0.03~0.11重量%であることを特徴とする請求項第1項に記載の希土類鉄系永久磁石。

3. 该永久磁石合金組成において、FeをCo, Al, Nb, Zr, Mo, Ga, Ti, V, Ni, Si, Bi, Hf, W, Cr, Ta, Sb, Ge, Snから選択される少なくとも1種以上の元素で 0~20原子%置換すること、およびO, N, H, Cl, F, S等の混入が不可避的不純物を含むことを特徴とする請求項第1項または第2項に記載の希土類鉄系永久磁石。

4. 非磁性Rリッチ相内に希土類元素と炭素 C の金属間化合物が存在することを特徴とする請求項第1項~第3項のいずれかに記載の希土類鉄系永久磁石。

5. 非磁性Rリッチ相内にFeを含むRリッチ相とCを含むRリッチ相とを分離して析出させてなることを特徴とする請求項第1項~第4項のいずれかに記載の希土類鉄系永久磁石。

6. 粉末冶金法による請求項第1項~第5項のいずれかに記載の希土類鉄系永久磁石の製造において、最終工程である成形焼結体の熱処理温度を 500~1,000°C、処理時間を 0.5~10時間とすることを特徴とする希土類鉄系永久磁石の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、電気、電子分野に有用な希土類鉄系永久磁石およびその製造方法に関する。

(従来の技術)

R-Fe-B系希土類鉄系永久磁石は、R-Co系希土

類鉄系永久磁石より高い磁気特性を有し、最大エネルギー積（以下、(BH) $\text{m} \cdot \text{Oe}$ で示す）で見ると基本組成である Nd₂Fe₁₄B₃ で 35MGoeまでに達し、組成改良した量産レベルのもので 37MGoe の磁石が提供されている。さらに現在 (BH) $\text{m} \cdot \text{Oe}$ 40MGoe 以上の高特性磁石が開発されつつあり、R-Co 系磁石で得られる 33MGoe を大きく上回っている。また、Fe の一部を Co で置換することによりキューリー温度が向上すること、Al, Bi, Zr, Hf, V, W, Mo, Cr, Ta, Sb, Ge, Nb, Ni, Ti, Snなどの添加により保磁力 (iHc) が向上することが知られている。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら、このような高特性を有する R-Fe-B 系希土類鉄系永久磁石は、この原料金属を混合熔融し粉碎した磁石合金粉末が非常に酸化され易いため、この粉碎を酸化防止に窒素のような非酸化性ガスあるいはアルゴン (Ar) のような不活性ガス中、もしくはヘキサンのような有機溶剤中で実施しなければならない。R-Fe-B 系永久磁

石合金は、前記添加元素以外の不純物元素が混入すると、著しく磁気特性を低下させる場合がある。即ち、これら不純物元素は主成分元素である R, Fe および B と化合物もしくは固溶体を生成し、これら化合物もしくは固溶体が磁石合金内に析出した場合に磁気特性を低下させるものと考えられる。しかし、どのように精製された元素を用いたとしても磁石製造工程中に不純物は混入は避けられず磁気特性を低下させる原因となる。

本発明の目的は、これら不純物元素の混入に対しても有効な磁気特性を得るため、永久磁石合金の組成、組織を改良することにより磁気特性の低下の極めて少ない希土類鉄系永久磁石およびその製造方法を提供するしようするものである。

(課題を解決するための手段)

本発明者等は、このような課題を解決するため研究を重ねた結果、R-Fe-B 系永久磁石合金焼結体は希土類元素やその他原料元素に含まれる不純物により様々な影響を受けることを見出し、これら不純物含有量と磁気特性との関係を究明して

本発明を完成させた。

本発明の要旨とするところは、

希土類元素 R 10~25 原子%（但し、R は Nd を含む希土類元素のうち少なくとも 1 種以上の希土類元素）、ボロン B 1~20 原子% および残部が鉄 Fe からなる永久磁石合金の焼結体でかつ合金組織内に非磁性 R リッチ相を含有することを特徴とする希土類鉄系永久磁石、および粉末冶金法による希土類鉄系永久磁石の製造において、最終工程である成形焼結体の熱処理温度を 500~1,000 °C、処理時間を 0.5~10 時間とすることを特徴とする希土類鉄系永久磁石の製造方法にある。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の希土類鉄系永久磁石の組成は、希土類元素 R（但し、R は Nd を含む希土類元素のうち少なくとも 1 種以上の希土類元素）とボロン（B）および残部が鉄（Fe）からなる永久磁石合金の焼結体であって、先ず、磁石合金成分 R としては、Nd を含む Y, La, Ce, Pr, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb および Lu の各希土類元素の内少なくとも 1

種以上の希土類元素を 10~25 原子% 含有することが必要で、10 原子% 未満では磁石焼結体中の粒子の配向を乱す α -Fe の析出が起こり、25 原子% を越えると実用的な磁束密度が得られない。B は 1~20 原子% を必須要件とし、1 原子% 未満では軟磁性相の R₂Fe₁₄B₃ 化合物が析出し、磁気特性が低下し、20 原子% を越えると非磁性 R₂Fe₁₄B₃ の析出により充分な磁束密度が得られない。これら R, B を除く残部は Fe とすれば良く、Fe を Co, Al, Nb, Zr, Mo, Ga, Ti, V, Ni, Si, Bi, Hf, W, Cr, Ta, Sb, Ge, Sn 等から選択される少なくとも 1 種以上の元素で 0~20 原子% 置換すること、および O, N, H, Cl, F, S 等の混入が不可避な不純物を含むことは磁気特性を損なわない限り任意である。

ここで特に注目すべきは希土類元素 R、その他原料元素である Fe, B 中に含まれる不純物 C であって、C が多量に混入すると、保磁力を著しく低下せたり、焼結時に焼結体の密度が充分上がらないことが判明し、後述する理由から該磁石合金

焼結体中のC含有量は0.03~0.11重量%であることを必須要件とするもので、0.03重量%未満では充分な保磁力は得られず、0.11重量%を越えると焼結体の密度低下となる。

以下、不純物Cの混入許容量を決定する要因についてさらに詳しく説明する。本発明者等は、不純物Cが希土類Fe系永久磁石に与える影響について、詳細に研究を重ねた結果、Cは主相である $R_xFe_{1-x}B$ 組織の全域に亘って固溶し、 $R_xFe_{1-x}C$ を生成し、磁気特性はC濃度が増えることにより、飽和磁束密度、および異方性磁場が減少することが判った。即ち、主相にCが混入すると磁気特性は低下してしまう。

また金属組織については、粉末冶金法により磁石合金インゴットを粉碎し、成形、焼結した焼結体を最終工程である熱処理後の焼結体（以下、熱処理焼結体という）について電子線微小深針分析装置により分析した結果、この熱処理焼結体中に希土類元素と炭素との金属間化合物R-Cを形成しており、磁石合金インゴット中のC含有量によ

り約0.01重量%以下の含有量である。さらに、磁石合金インゴットを微粉碎後、磁場中プレス成形時には、成形体の磁場配向性を改善するために炭素を含んだ潤滑剤を磁石微粉に混練し用いられる場合があるのでこれらの量的関係から最終的な磁石製品の炭素含有量を決定することになる。

本発明の希土類鉄系永久磁石は、粉末冶金法によって作製される。即ち、原料金属の配合、熔融冷却により磁石合金インゴットを作製し、微粉碎、磁界中成形、熱処理、加工の各工程を経て製造される。原料金属の溶解は、通常の方法でアルゴンないし真空中で高周波溶解し、希土類元素は最後に投入する。粉碎は粗粉碎と微粉碎にわかれ、粗粉碎はスタンプミル、ショークラッシャー、ブラウンミルで、また微粉碎はジェットミル、ボールミル等で平均粒径約3μm程度に微粉碎される。いずれも酸化を防ぐために、非酸化性の雰囲気中で行なうが、有機溶剤や不活性ガスも用いられる。成形は金型成形により、約1Tesla(=10K0e)の磁場中で約0.8ton/cm²でプレス成形する。次い

りこのR-Cの量は増加する傾向にあることが判った。このR-Cは、磁石合金インゴット中および焼結直後の焼結体中には殆ど観測されず、Rリッチ相中に固溶している形で存在しているが、特定の熱処理温度で焼結後の焼結体を熱処理したところ、このR-Cは熱処理焼結体中にも生成されることも判った。即ち、本発明によれば不純物Cが混入しても熱処理焼結体中の主相にCが侵入せず、Rリッチ相中にFeを含むRリッチ相とCを含むRリッチ相とに分離し、且つRリッチ相中にR-Cが孤立して存在していることを特徴とするもので、混入不可否の不純物Cを一成分として有効に利用し、磁気特性に従来法と比較して何等遜色のない永久磁石を作製することが出来た。

このCの混入量を許容範囲以内に制御するには、原料金属を厳選することが必要であるが、通常希土類金属中に0.02~0.1重量%程度含有するものが用いられ、フェロボロン(FeB)を使用する時は高炭素のもので約2重量%、低炭素のものでも約0.2重量%程度である。また、電解Fe中に

で得られた成形体を真空中、アルゴン、窒素等の不活性ガスあるいは非酸化性雰囲気中で、1,000~1,200℃の範囲内の所定の温度に30~120分間保持して焼結し、さらにその後、350℃~焼結温度の範囲内で、30分間~10時間、好ましくは、500~1,000℃、0.5~4時間熱処理する。

本発明のCを非磁性Rリッチ相の組織中にR-Cとして孤立した形で存在させるためには、この最終工程の熱処理条件を厳密に制御する必要があり、磁石合金インゴットのC含有量を測定して、処理温度および処理時間を決める。上述の範囲外、即ち、350℃未満または30分間未満では充分な熱処理効果は得られず、焼結温度を越えるか、または10時間以上では主相の粒子が反応成長し、保磁力低下となる。

以下、本発明の具体的実施態様を実施例と比較例を挙げて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

(実施例1、2、比較例1、2)

出発原料として、純度99.7重量%以上のNd、こ

ここで炭素含有量は 0.061重量%、0.102重量%、0.280重量%、0.412重量%の4種類のものを用い、純度99.9重量%の電解Fe、純度99.5重量%のボロンを使用し、これらを高周波溶解し、鋳型に鋳造し、Nd_{1.0}Fe_{7.0}B_{0.5}なる組成の磁石合金インゴットを得た。これらインゴットの炭素含有量は、非分散型赤外線法の分析結果から、それぞれ0.021重量%（比較例1）、0.035重量%（実施例1）、0.096重量%（実施例2）、0.141重量%（比較例2）であった。これら各インゴットをジヨークラッシャー、ブラウンミルで32メッシュ以下に粗粉碎し、その後ジェットミルにより窒素気流中で粉碎し、平均粒径3μmの原料磁石粉を得た。この磁石粉を用いて、成形は金型成形により、約1Teslaの磁場中で約0.8ton/cm²でプレス成形する。次いで得られた成形体を真空中、アルゴン、窒素等の不活性ガスあるいは非酸化性雰囲気中で、1,100℃の温度に60分間保持して焼結し、さらに、その後、650℃×2時間熱処理して試料とした。これら4種類の炭素含有量をもつ焼結体

を電子線微小探針分析装置を用いてRリッチ相を観察したところ、実施例1、2、および比較例2はRリッチ相に多量のR-C金属間化合物と少量のFeを含むRリッチ相が観察され、特に実施例1および2は、非磁性Rリッチ相中に金属間化合物R-C相が孤立して存在していた。また、比較例1についてはFeを含むRリッチ相のみが観察された。これらの焼結体の磁気特性を表-1に示す。比較例1、および実施例1、2は、密度の低下はなく7.4g/cc程度であるが、比較例2の炭素濃度になると密度低下（6.8g/cc）を惹き起し磁気特性は低下した。

（実施例1、比較例3、4）

実施例1について表-2は熱処理温度に対する磁気特性の変化を示している。熱処理温度650℃×2時間で保磁力はピークを示し、それ以上またはそれ以下の温度では減少している。また、焼結体の組織を観察すると、実施例1は、比較例3（550℃）、4（750℃）に較べ、Rリッチ相中にR-C相の孤立化が促進されていた。

（実施例3、比較例5）

出発原料として、純度99.7重量%以上のNdおよびDy、ここで希土類元素全体で炭素含有量が0.085重量%（実施例4）および0.042重量%（比較例5）の2種類のものを用い、純度99.9重量%の電解Feおよびコバルト(Co)、純度99.5重量%の硼鈰(B)、Al、Nbを使用し、これらを高周波溶解して鋳型に鋳造し、Nd_{1.0}..Dy_{0.1}..Fe_{7.0}..Co_{0.5}..B_{0.5}..Al_{0.5}..なる組成のインゴットを得た。得られたインゴットの炭素含有量は、非分散型赤外線法の分析結果から、夫々0.060重量%、0.021重量%であった。このインゴットを実施例1と同様の工程で、磁石焼結体を得た。但し、熱処理温度は570℃とした。この焼結体の組織を電子線微小探針分析装置で観察した結果、焼結体中のRリッチ相中の相状態は添加元素が種々含まれるためより複雑になっていた。これら焼結体の磁気特性を表-3に示す。

（発明の効果）

本発明によれば、磁石合金インゴットを粉末治

表-1

項目 例No.	インゴット炭素濃度 [重量%]	Br [KG]	iHc [KOe]	(BH) max [MGoe]
実施例1	0.035	12.21	12.5	35.2
実施例2	0.096	12.10	12.2	35.0
比較例1	0.021	12.22	10.6	33.5
比較例2	0.141	8.50	1.5	5.2

表-2

項目 例No.	焼結体熱処理温度 [℃]	Br [KG]	iHc [KOe]	(BH) max [MGoe]
実施例1	650	12.21	12.51	35.23
比較例3	550	12.18	6.52	34.79
比較例4	750	12.14	9.37	35.10

表-3

項目 例No.	インゴット炭素濃度 [重量%]	Br [KG]	iHc [KOe]	(BH) max [MGoe]
実施例3	0.060	12.41	15.5	37.5
比較例5	0.021	12.20	13.1	35.30

金法で粉碎、成形、焼結、熱処理して作った磁石
焼結体の組織中にはR-C金属間化合物がRリッ
チ相中に孤立して存在し、密度および配向低下も
見られず、磁気特性に優れ、且つ品質の一定した
希土類鉄系永久磁石が得られ、産業上その利用価
値は極めて高い。

特許出願人 信越化学工業株式会社

代理人・弁理士 山本亮一

代理人・弁理士 荒井鑑司